

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Oktober 2005 (27.10.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/100328 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07D 251/70**

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/003690

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. April 2005 (08.04.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102004018544.1 14. April 2004 (14.04.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HEISCHKEL, Yvonne** [DE/DE]; Niederfeldstr.29, 68199 Mannheim (DE). **WAGNER, Eva** [DE/DE]; Webergasse 7, 67346 Speyer (DE). **SCHNEIDER, Jörg** [DE/DE]; Im Langgewann 37, 69469 Weinheim (DE). **SCHWALM, Reinhold** [DE/DE]; Am Hüttenwingert 6, 67157 Wachenheim (DE). **SCHERR, Günter** [DE/DE]; An der Mittagsweide 17, 67065 Ludwigshafen (DE). **HAEBERLE, Karl** [DE/DE]; Allerheiligenstrasse 15, 67346 Speyer (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING 1,3,5-TRIAZINE CARBAMATES AND UREAS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 1,3,5-TRIAZINCARBAMATEN UND -HARNSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing higher 1,3,5-triazine carbamates and ureas from lower 1,3,5-triazine carbamates.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von höheren 1,3,5-Triazincarbamaten und -harnstoffen aus niedrigen 1,3,5-Triazincarbamaten.



WO 2005/100328 A1

Verfahren zur Herstellung von 1,3,5-Triazincarbamaten und -harnstoffen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von 1,3,5-Triazincarbamaten und -harnstoffen aus anderen 1,3,5-Triazincarbamaten.

10 US 4,939,213 beschreibt die Beschichtungen, die durch Härtung von Tricarbamoyl-triazinen mit aktive Wasserstoffatome enthaltenden Polyacrylaten oder Polyesterolen bei Raumtemperatur in Gegenwart eines Härtungskatalysators entstehen. Als Katalysator werden Zinnsalze sowie quaternäre und ternäre kationische Salze offenbart. In den Beispielen 7 und 8 wird die Härtung bei Raumtemperatur in Gegenwart eines Zinnkatalysators beschrieben, jedoch ohne die Angabe der Reaktionszeit.

15 US 5,565,243 beschreibt die Grundierungslacke, die Tricarbamoyltriazine mit Alkylgruppen bis zu 12 Kohlenstoffatomen und Harz als Bindemittel sowie einen Decklack aus Polyepoxid und Vernetzer enthalten, wobei der Grundierungslack beispielsweise mit Zinnverbindungen und der Decklack beispielsweise mit sekundären oder tertiären Aminen gehärtet werden kann. Die Beispiele werden jeweils bei Raumtemperatur gehärtet.

20

Nachteilig an diesen Systemen ist, daß der abgespaltene niedere Alkohol aus den Tricarbamoyltriazinen nicht entweichen kann. Zudem kann durch die Härtung infolge zunehmender Vernetzung in der Beschichtung kein hoher Umsatz erzielt werden. Die Härtung bei Raumtemperatur erfordert zudem lange Reaktionszeiten. Die eingesetzten Tricarbamoyltriazine werden durch Umsetzung von hochreaktiven 1,3,5-Triazintriisocyanat mit Alkoholen, Aminen etc. hergestellt, die infolge ihrer Reaktivität schlecht lager- und transportierbar und darüberhinaus toxisch sind.

25

30 Die Darstellung von 1,3,5-Triazincarbamaten ist beispielsweise in DE-A1 101 51 564 oder WO 97/08235, S. 3, Z. 9 - 22 beschrieben. Die dort genannten Darstellungswege führen zu alkylsubstituierten 1,3,5-Triazincarbamaten. Diese Methoden sind aufgrund des stark basischen Reaktionsmediums nicht für funktionelle Gruppen wie Ester- oder Carbamatgruppen geeignet.

35 EP-A2 305 115 beschreibt strahlungsaktivierbare 1,3,5-Triazinverbindungen, die mindestens eine halogenhaltige Gruppe CX₃ enthalten und über UV-Belichtung eine radikalische Polymerisation photochemisch auslösen können. Weiterhin können die Triazinverbindungen radikalisch polymerisierbare Gruppen, z. B. Hydroxyethylacrylat, angebunden über eine Urethangruppe, enthalten.

40

EP-A 359 430 beschreibt ebenfalls halogenhaltige 1,3,5-Triazinverbindungen, die gleichzeitig eine radikalisch polymerisierbare Gruppe enthält. Derartige Verbindungen bilden unter dem Einfluss von Licht Radikale.

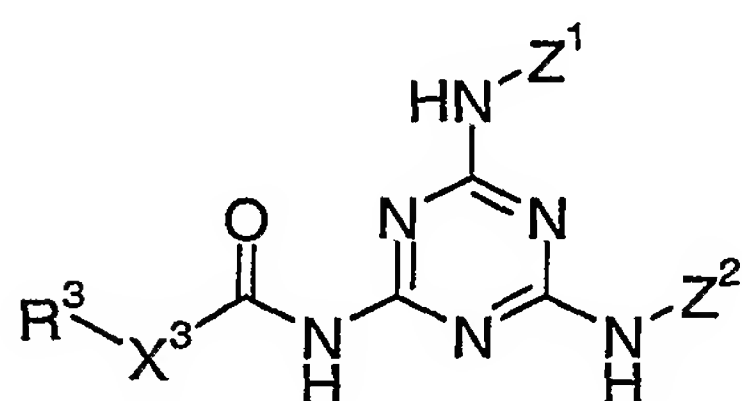
- 5 Die strahlungsaktivierbaren Halogengruppen in diesen Systemen wirken sich nachteilig auf die UV-Beständigkeit solcher Verbindungen oder Beschichtungen, die solche enthalten, aus und führen zu einer erhöhten Vergilbung.

- 10 In EP-A 366 884 sind 1,3,5-Triazinverbindungen beschrieben, die mindestens zwei vinyl-terminierte Gruppen und mindestens eine Carbamylgruppe enthalten. Diese 1,3,5-Triazinverbindungen enthalten Reaktionsprodukte von Melamin mit Aldehyden, insbesondere mit Formaldehyd. Neben den Vinylendgruppen enthalten die 1,3,5-Triazinverbindungen Methylol- und/oder alkylierte Methylolgruppen.

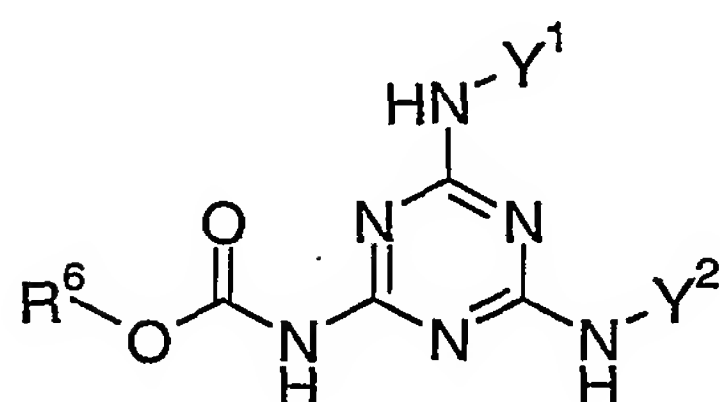
- 15 Ein ähnliches System ist in EP-A 473 948 beschrieben. Es handelt sich um substituierte 1,3,5-Triazine, die durch Kondensation von Melamin mit Formaldehyd erhalten werden und ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten. Derartige Gruppen sind säureempfindlich.

- 20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es ein Verfahren zur Herstellung von 1,3,5-Triazincarbamaten und -harnstoffen zur Verfügung zu stellen, das von un- oder wenig toxischen Verbindungen ausgehen soll und die Zielprodukte in hohen Ausbeuten bei niedrigen Reaktionszeiten liefern soll.

- 25 Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von 1,3,5-Triazincarbamaten der Formel (I),



- 30 aus 1,3,5-Triazincarbamaten der Formel (II),



worin

Y^1 und Z^1 entweder beide Wasserstoff oder Y^1 eine Gruppe der Formel $-(CO)-O-R^4$ und Z^1 eine Gruppe der Formel $-(CO)-X^1-R^1$,

- 5 Y^2 und Z^2 entweder beide Wasserstoff oder Y^2 eine Gruppe der Formel $-(CO)-O-R^5$ und Z^2 eine Gruppe der Formel $-(CO)-X^2-R^2$,

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 jeweils unabhängig voneinander den Rest eines Alkohols oder Amins und

10

X^1 , X^2 und X^3 jeweils unabhängig voneinander Sauerstoff oder unsubstituierten Stickstoff (NH)

bedeuten,

15

in dem

man die Reaktion bei einer Temperatur von 40 bis 120 °C und

- 20 in Gegenwart mindestens eines Katalysators durchführt, der ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Zinnverbindungen, Cäsiumsalze, Alkalimetall(hydrogen)carbonate und tertiäre Amine.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren liefert 1,3,5-Triazincarbamate und -harnstoffe in gegenüber dem Stand der Technik verbesserten Ausbeuten, so daß insbesondere die Raum-Zeit-Ausbeute bei der Herstellung verbessert ist. Durch die Erhöhung der Temperatur gegenüber der Härtung bei Raumtemperatur und die erfindungsgemäße Verfahrensführung werden Umsätze erzielt und damit Verbindungen darstellbar, die durch Umsetzung bei Raumtemperatur nicht zu erzielen wären.

30

Da die Temperatur im erfindungsgemäßen katalysierten Verfahren niedriger ist als bei der rein thermischen Herstellung, sind günstigere Farbzahlen erzielbar.

35 Die Reste R^4 , R^5 und R^6 sind jeweils unabhängig voneinander abgeleitet von Alkoholen R^4OH , R^5OH und R^6OH , die einen Siedepunkt bei Normaldruck von 120 °C oder weniger aufweisen, bevorzugt von 100 °C oder weniger, besonders bevorzugt von 80 °C oder weniger und ganz besonders bevorzugt von 70 °C oder weniger.

40 Beispiele für die Reste R^4 , R^5 und R^6 sind jeweils unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl, womit in dieser Schrift Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, *n*-Propyl, *n*-Butyl, *iso*-Butyl, *sek*-Butyl und *tert*-Butyl gemeint sind, bevorzugt sind Methyl, Ethyl und *n*-Butyl, ganz besonders bevorzugt sind Methyl und *n*-Butyl und insbesondere Methyl.

Die Reste R^4 , R^5 und R^6 können gleich oder verschieden sein, bevorzugt handelt es sich um nicht mehr als zwei verschiedene Reste.

5 Bevorzugte Verbindungen (II) sind solche, in denen mindestens einer, besonders bevorzugt zwei der Reste Y^1 und Y^2 die Gruppen $-(CO)-O-R^4$ bzw. $-(CO)-O-R^5$ ist/sind. Demzufolge sind bevorzugte Verbindungen (I) solche, in denen mindestens einer, besonders bevorzugt zwei der Reste Z^1 und Z^2 die Gruppen $-(CO)-X^1-R^1$ bzw. $-(CO)-X^2-R^2$ ist/sind.

10 Ganz besonders bevorzugt eingesetzte 1,3,5-Triazincarbamate (II) sind die 1,3,5-Triazin(trimethyl)carbamate, 1,3,5-Triazin(triethyl)carbamate, 1,3,5-Triazin(tri-n-butyl)carbamate oder gemischte Methyl/n-Butyl-1,3,5-Triazincarbamate.

15 Die Darstellung der eingesetzten 1,3,5-Triazincarbamate ist erfindungsgemäß nicht wesentlich und kann beispielsweise erfolgen wie in DE-A1 101 51 564 oder WO 97/08235, S. 3, Z. 9 - 22 beschrieben.

Die Reste R^1-X^1 , R^2-X^2 und R^3-X^3 sind abgeleitet von Alkoholen R^1OH , R^2OH und R^3OH bzw. Aminen R^1NH_2 , R^2NH_2 und R^3NH_2 .

20

Besonders bevorzugt im erfindungsgemäßen Verfahren sind solche Alkohole R^1OH , R^2OH und R^3OH bzw. Amine R^1NH_2 , R^2NH_2 und R^3NH_2 , deren niedrigst siedendes eine Siedepunktsdifferenz von mindestens 20 °C, bevorzugt mindestens 40 und besonders bevorzugt mindestens 60 °C gegenüber dem höchstsiedenden der Alkohole R^4OH , R^5OH und R^6OH aufweisen.

25

Bei den Resten R^1 , R^2 und R^3 kann es sich beispielsweise handeln um $C_1 - C_{18}$ -Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes $C_2 - C_{18}$ -Alkyl, $C_2 - C_{18}$ -Alkenyl, $C_6 - C_{12}$ -Aryl, $C_5 - C_{12}$ -Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus, wobei die genannten Reste jeweils durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können, sowie ferner um Reste

30

35

$-(CO)-R^7$, $-(CO)-O-R^7$ oder $-(CO)-(NH)-R^7$,

worin R^7 $C_1 - C_{18}$ -Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes $C_2 - C_{18}$ -Alkyl, $C_2 - C_{18}$ -Alkenyl, $C_6 - C_{12}$ -Aryl, $C_5 - C_{12}$ -Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus, wobei die genannten Reste jeweils durch Aryl,

40

Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können bedeuten kann.

- Darin bedeuten C₁ – C₁₈-Alkyl und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C₂ – C₁₈-Alkyl beispielsweise gegebenenfalls durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₁ – C₁₈-Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Heptadecyl, Octadecyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, α,α -Dimethylbenzyl, Benzhydryl, p-Tolylmethyl, 1-(p-Butylphenyl)-ethyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, m-Ethoxybenzyl, 2-Cyanoethyl, 2-Cyanopropyl, 2-Methoxycarbonyl-ethyl, 2-Ethoxycarbonyl-ethyl, 2-Butoxycarbonylpropyl, 1,2-Di-(methoxycarbonyl)-ethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Butoxyethyl, Diethoxymethyl, Diethoxyethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxypropyl, 2-Octyloxyethyl, Chlormethyl, 2-Chlorethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl, 1,1-Dimethyl-2-chlorethyl, 2-Methoxyisopropyl, 2-Ethoxyethyl, Butylthiomethyl, 2-Dodecylthioethyl, 2-Phenylthioethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 6-Hydroxyhexyl, 2-Aminoethyl, 2-Aminopropyl, 3-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, 6-Aminohexyl, 2-Methylaminoethyl, 2-Methylaminopropyl, 3-Methylaminopropyl, 4-Methylaminobutyl, 6-Methylaminohexyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Dimethylaminopropyl, 3-Dimethylaminopropyl, 4-Dimethylaminobutyl, 6-Dimethylaminohexyl, 2-Hydroxy-2,2-dimethyl-ethyl, 2-Phenoxyethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxybutyl, 6-Phenoxyhexyl, 2-Methoxyethyl, 2-Methoxypropyl, 3-Methoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 6-Methoxyhexyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Ethoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 4-Ethoxybutyl oder 6-Ethoxyhexyl,
- gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C₂ – C₁₈-Alkyl beispielsweise 5-Hydroxy-3-oxa-pentyl, 8-Hydroxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Hydroxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Hydroxy-4-oxa-heptyl, 11-Hydroxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Hydroxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Hydroxy-5-oxa-nonyl, 14-Hydroxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Methoxy-3-oxa-pentyl, 8-Methoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Methoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Methoxy-4-oxa-heptyl, 11-Methoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Methoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Methoxy-5-oxa-nonyl, 14-Methoxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Ethoxy-3-oxa-pentyl, 8-Ethoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Ethoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Ethoxy-4-oxa-heptyl, 11-Ethoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Ethoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Ethoxy-5-oxa-nonyl oder 14-Ethoxy-5,10-oxa-tetradecyl.

Die Anzahl der Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Iminogruppen ist nicht beschränkt. In der Regel beträgt sie nicht mehr als 5 in dem Rest, bevorzugt nicht mehr als 4 und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 3.

- 5 Weiterhin befinden sich zwischen zwei Heteroatomen in der Regel mindestens ein Kohlenstoffatom, bevorzugt mindestens zwei.

Substituierte und unsubstituierte Iminogruppen können beispielsweise Imino-, Methylimino-, *iso*-Propylimino, *n*-Butylimino oder *tert*-Butylimino sein.

10

Weiterhin bedeutet

- gegebenenfalls durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₂ – C₁₈-Alkenyl beispielsweise Vinyl, 1-Propenyl, Allyl, Methallyl,
15 1,1-Dimethylallyl, 2-Butenyl, 2-Hexenyl, Octenyl, Undecenyl, Dodecenyl, Octadecenyl, 2-Phenylvinyl, 2-Methoxyvinyl, 2-Ethoxyvinyl, 2-Methoxyallyl, 3-Methoxyallyl, 2-Ethoxyallyl, 3-Ethoxyallyl oder 1- oder 2-Chlorvinyl,

- gegebenenfalls durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₆ – C₁₂-Aryl beispielsweise Phenyl, Toly, Xylyl, α -Naphthyl, β -Naphthyl, 4-Diphenyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Trichlorphenyl, Difluorphenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl, Diethylphenyl, *iso*-Propylphenyl, *tert*-Butylphenyl, Dodecylphenyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Hexyloxyphenyl, Methylnaphthyl, Isopropylnaphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl,
20 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, Methoxyethylphenyl oder Ethoxymethylphenyl,

- gegebenenfalls durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₅ – C₁₂-Cycloalkyl beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Diethylcyclohexyl, Butylcyclohexyl, Methoxycyclohexyl, Dimethoxycyclohexyl, Diethoxycyclohexyl, Butylthiocyclohexyl, Chlorcyclohexyl, Dichlorcyclohexyl, Dichlorcyclopentyl sowie ein gesättigtes oder ungesättigtes bicyclisches System wie z.B.
30 Norbornyl oder Norbornenyl und

- ein fünf- bis sechsgliedriger, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisender Heterocyclen beispielsweise Furyl, Thiophenyl, Pyrrol, Pyridyl, Indolyl, Benzoxazolyl, Dioxolyl, Dioxyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Dimethylpyridyl, Methylchinolyl,
40 Dimethylpyrrol, Methoxyfuryl, Dimethoxypyridyl, Difluorpyridyl, Methylthiophenyl, Isopropylthiophenyl oder *tert*-Butylthiophenyl.

In einer Ausführungsform der Erfindung kann es sich bei den Alkoholen R^1OH , R^2OH und R^3OH um Monoole handeln, also solche Alkohole mit genau einer Hydroxyfunktion (-OH).

- 5 Bevorzugte Monoole R^1OH , R^2OH und R^3OH sind n-Butanol, sek-Butanol, iso-Butanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol, n-Heptanol, n-Octanol, n-Decanol, 2-Ethylhexanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, 1,3-Propandiolmonomethylether, Laurylalkohol (1-Dodecanol), Myristylalkohol (1-Tetradecanol), Cetylalkohol (1-Hexadecanol), Stearylalkohol (1-Octadecanol), 9-cis-Octadecen-1-ol
 10 (Oleylalkohol), 9-trans-Octadecen-1-ol 9-cis-Octadecen-1,12-diol (Ricinolalkohol), all-cis-9,12-Octadecadien-1-ol (Linoleylalkohol), all-cis-9,12,15-Octadecatrien-1-ol (Linolenylalkohol), 1-Eicosanol (Arachidylalkohol), 9-cis-Eicosen-1-ol (Gadoleylalkohol), 1-Docosanol (Behenylalkohol), 1,3-cis-Docosen-1-ol, 1,3-trans-Docosen-1-ol (Brassidylalkohol), Cyclopent-2-en-1-ol, Cyclopent-3-en-1-ol, Cyclohex-2-en-1-ol oder Allylalkohol.
 15

Weiterhin kann es sich um alkoxylierte Monoole der Formel



handeln, worin

R^8 $C_1 - C_{18}$ -Alkyl, bevorzugt C_1-C_4 -Alkyl sein kann,

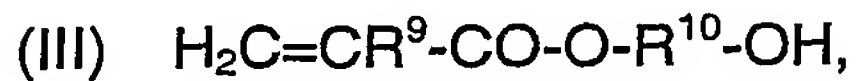
- 25 n eine positive ganze Zahl zwischen 1 und 50, bevorzugt zwischen 1 und 30, besonders bevorzugt zwischen 1 und 20 und ganz besonders bevorzugt zwischen 2 und 10 und

- 30 jedes X_i für $i = 1$ bis n unabhängig voneinander ausgewählt sein kann aus der Gruppe -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-, -CH₂-C(CH₃)₂-O-, -C(CH₃)₂-CH₂-O-, -CH₂-CHVin-O-, -CHVin-CH₂-O-, -CH₂-CHPh-O- und -CHPh-CH₂-O-, bevorzugt aus der Gruppe -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O- und -CH(CH₃)-CH₂-O-, und besonders bevorzugt -CH₂-CH₂-O-,
 35 worin Ph für Phenyl und Vin für Vinyl steht.

- In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem Monool um eine Verbindung, die mindestens eine, beispielsweise ein bis drei, bevorzugt ein bis zwei und besonders bevorzugt eine polymerisierbare Gruppe und genau eine Hydroxygruppe trägt.
 40

Polymerisierbare Gruppen sind beispielsweise Vinylether-, Acrylat- oder Methacrylatgruppen, bevorzugt (Meth)Acrylatgruppen und besonders bevorzugt Acrylatgruppen.

Beispiele für Verbindungen, die mindestens eine polymerisierbare Gruppe und genau eine Hydroxygruppe tragen sind solche der Formeln



10 worin

R^9 Wasserstoff oder Methyl, bevorzugt Wasserstoff,

15 R^{10} einen zweiwertigen linearen oder verzweigten $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -, bevorzugt $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -, besonders bevorzugt $\text{C}_2\text{-C}_8$ - und ganz besonders bevorzugt $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Alkylrest,

X_i die gleiche Bedeutung hat wie oben ausgeführt und

20 k eine positive ganze Zahl von 1 bis 20, bevorzugt von 2 bis 15, besonders bevorzugt von 2 bis 10 und ganz besonders bevorzugt von 2 bis 5

bedeutet.

25 Beispiele für R^{10} sind 1,2-Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylen, 1,6-Hexylen, 1,1-Dimethyl-1,2-ethylen, 1,2-Dimethyl-1,2-ethylen, Phenylethylen, bevorzugt 1,2-Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen, 1,4-Butylen oder 1,6-Hexylen, besonders bevorzugt 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen oder 1,4-Butylen und ganz besonders bevorzugt 1,2-Ethylen.

30 Bevorzugte Verbindungen, die mindestens eine polymerisierbare Gruppe und genau eine Hydroxygruppe tragen sind Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 6-Hydroxyhexyl(meth)acrylat, zwei bis zehnfach, bevorzugt zwei bis fünffach ethoxylierte (Meth)Acrylsäure sowie Pentaerythrittri(meth)acrylat.

35

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann es sich bei den Alkoholen R^1OH , R^2OH und R^3OH um Di- oder Polyole handeln, also solche Alkohole mit zwei oder mehr als zwei Hydroxyfunktionen (-OH), bevorzugt 2 bis 6, bevorzugt bevorzugt 2 bis 4, ganz besonders bevorzugt 2 bis 3 und insbesondere 2.

40

Beispiele für Di- oder Polyole sind 1,2-Propandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, 2,2-Dimethyl-1,2-Ethandiol,

1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, But-2-en-1,4-diol, But-2-in-1,4-diol, Tricyclodecandimethanol, Trimethylolbutan, Trimethylolpropan, Trimethylol-ethan, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, Pentaerythrit, 2-Ethyl-1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-Propandiol, 2-Ethyl-1,3-Hexandiol, 2,4-Diethyl-
5 oktan-1,3-diol, Glycerin, Ditrिमethylolpropan, Dipentaerythrit, Hydrochinon, Bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol B, Bisphenol S, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, 1,1-, 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, Sorbit, Mannit, Diglycerol, Threit, Erythrit, Adonit (Ribit), Arabit (Lyxit), Xylit, Dulcit (Galactit), Maltit, Isomalt, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Aminophenol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Bishydroxymethyl-
10 benzol, 2-, 3- oder 4-Hydroxybenzoesäure, 2-, 3- oder 4-Aminobenzoessäure, die jeweils gegebenenfalls alkoxyliert, bevorzugt ethoxyliert und/oder propoxyliert und besonders bevorzugt ethoxyliert sein können, Poly-THF mit einer Molmasse zwischen 162 und 2000, Poly-1,3-Propandiol mit einer Molmasse zwischen 134 und 1178 oder Polyethylenglykol mit einer Molmasse zwischen 106 und 1000.

15 In einer besonderen Ausführungsform kann auch mindestens einer der Alkohole R^1OH , R^2OH und R^3OH ausgewählt sein unter Polyetherolen oder Polyesterolen unter der Voraussetzung, daß gleichzeitig mindestens einer der Alkohole R^1OH , R^2OH und R^3OH eines der oben aufgeführten Monoole mit mindestens einer polymerisierbaren
20 Gruppe und genau einer Hydroxygruppe ist.

Als Polyesterole kommen z.B. solche in Betracht, wie sie durch Veresterung von Polycarbonsäuren, vorzugsweise Dicarbonsäuren, mit den oben genannten Polyolen hergestellt werden können.

25 Die Ausgangsstoffe für solche Polyesterole sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt können als Polycarbonsäuren Oxalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodekandisäure, o-Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Azelainsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure
30 oder Tetrahydrophthalsäure, deren Isomere und Hydrierungsprodukte sowie veresterbare Derivate, wie Anhydride oder Dialkylester, beispielsweise C_1 - C_4 -Alkylester, bevorzugt Methyl-, Ethyl- oder n-Butylester, der genannten Säuren eingesetzt werden.

Als Hydroxygruppen tragende Carbonsäuren oder Lactone kommen 4-Hydroxybenzoesäure, 6-Hydroxy-2-naphthalinsäure, Pivalolacton oder ϵ -Caprolacton in
35 Betracht. Als Polyole kommen die oben genannten mehrfunktionellen Alkohole, vorzugsweise Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Dimethylolpropionsäure oder Dimethylolbuttersäure in Betracht.

40 Das bevorzugte Molekulargewicht der Polyesterole beträgt bis zu 5000 g/mol, besonders bevorzugt bis zu 3000, ganz besonders bevorzugt 500 bis 2000 und insbesondere 500 bis 1500 g/mol.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann es sich bei den Aminen R^1NH_2 , R^2NH_2 und R^3NH_2 um Monoamine handeln, also solche Amine mit genau einer Aminofunktion ($-NH_2$).

5

Dies können beispielsweise sein Methylamin, Ethylamin, *iso*-Propylamin, *n*-Propylamin, *n*-Butylamin, *iso*-Butylamin, *sek*-Butylamin, *tert*-Butylamin, *n*-Pentylamin, *n*-Hexylamin, *n*-Heptylamin, *n*-Octylamin, *n*-Decylamin, *n*-Dodecylamin, 2-Ethylhexylamin, Stearylamin, Cetylamin oder Laurylamin, ferner Cyclopentylamin, Cyclohexylamin, Cyclooctylamin, Cyclododecylamin, Monoethanolamin, 1,2-Propanolamin, 1,3-Propanolamin, 1,4-Butanolamin, 1,6-Hexanolamin und Aminoethylethanolamin.

10

Bevorzugt wird die Reaktion in Gegenwart von mindestens einem Monoamin, Monool oder Mischungen aus mindestens einem Monool und mindestens einem Polyol durchgeführt, besonders bevorzugt in Gegenwart von mindestens einem Monool oder Mischungen aus mindestens einem Monool und mindestens einem Polyol und ganz besonders bevorzugt in Gegenwart von genau einem Monool oder einer Mischung aus genau einem Monool und genau einem Polyol.

15

Der Katalysator, der erfindungsgemäß in der Reaktion eingesetzt wird, ist ausgewählt aus der Gruppe umfassend Zinnverbindungen, Cäsiumsalze, Alkalimetall(hydrogen)carbonate und tertiäre Amine.

20

Zinnverbindungen sind alle organometallischen Zinnverbindungen, bevorzugt Zinn-(II)-*n*-octanoat, Zinn-(II)-2-ethyl-*l*-hexanoat, Zinn-(II)-laurat, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndimaleat oder Dioctylzinndiacetat, besonders bevorzugt sind Zinn-(II)-*n*-octanoat, Zinn-(II)-2-ethyl-*l*-hexanoat, Zinn-(II)-laurat, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, ganz besonders bevorzugt sind Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat und insbesondere Dibutylzinndilaurat.

25

30

Zinnverbindungen sind jedoch toxikologisch bedenklich und daher erfindungsgemäß weniger bevorzugt, besonders dann, wenn sie in dem Reaktionsgemisch verbleiben. Demgegenüber sind Cäsiumsalze und Alkalimetall(hydrogen)carbonate unbedenklich.

35

Bevorzugte Cäsiumsalze sind dabei solche, in denen folgende Anionen enthalten sind: F^- , Cl^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , I^- , JO_3^- , CN^- , OCN^- , NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , SH^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_2^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, $H_2PO_2^-$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$, $(OC_mH_{2m+1})^-$, $(C_mH_{2m-1}O_2)^-$, $(C_mH_{2m-3}O_2)^-$ sowie $(C_{m+1}H_{2m-2}O_4)^{2-}$, wobei m für die Zahlen 1 bis 20 steht.

40

Besonders bevorzugt sind dabei Cäsiumcarboxylate, bei denen das Anion den Formeln $(C_mH_{2m-1}O_2)^-$ sowie $(C_{m+1}H_{2m-2}O_4)^{2-}$ mit m gleich 1 bis 20, gehorcht. Ganz besonders bevorzugte Cäsiumsalze weisen als Anionen Monocarboxylate der allgemeinen Formel $(C_mH_{2m-1}O_2)^-$ auf, wobei m für die Zahlen 1 bis 20 steht. Hierbei sind insbesondere zu
5 erwähnen Formiat, Acetat, Propionat, Hexanoat und 2-Ethylhexanoat, ganz besonders bevorzugt ist Cäsium acetat.

Die Cäsiumsalze können dem Ansatz in fester Form, oder gelöster Form zugesetzt werden. Als Lösemittel sind polare, aprotische Lösemittel oder auch protische Lösemit-
10 tel geeignet. Besonders geeignet sind neben Wasser auch Alkohole; ganz besonders geeignet sind Polyole, wie z.B. Ethan-, Propan- oder Butandiole und Glykolether.

Zur Verbesserung der Löslichkeit der Cäsiumsalze im Reaktionsmedium können diese gegebenenfalls mit Phasentransferkatalysatoren eingesetzt werden. Geeignete Pha-
15 sentransferkatalysatoren sind beispielsweise Kronenether wie 18-Krone-6 oder Tetraalkylammoniumsalze wie Tetrabutylammoniumbromid.

Alkalimetall(hydrogen)carbonate sind beispielsweise die Carbonate Li_2CO_3 , Na_2CO_3 und K_2CO_3 sowie die Hydrogencarbonate $LiHCO_3$, $NaHCO_3$ und $KHCO_3$, bevorzugt
20 sind Na_2CO_3 und K_2CO_3 und besonders bevorzugt K_2CO_3 .

Tertiäre Amine sind beispielsweise Trioctylamin, Tridodecylamin, Tribenzylamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, 1-Methylpyrrol, Pyridin, 4-Dimethylaminopyridin, Picolin, N,N'-Dimethylpiperazin, N-Methylmorpholin, N-Methylpiperidin, N-Ethyl-
25 piperidin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylbenzylamin, N-Methylimidazol, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en oder 1,8-Diaza-bicyclo[5.4.0]undec-7-en.

Bevorzugte Katalysatoren sind Cäsiumsalze und Alkalimetall(hydrogen)carbonate, be-
30 sonders bevorzugt sind die Cäsiumsalze.

Weiterhin denkbar wären als Katalysatoren Alkoholate (beispielsweise Natrium- oder Kalium Alkoholate von C_1 - C_4 -Alkylalkoholen, bevorzugt Natrium- und Kalium- -methanolat und -ethanolat), Hydroxide (beispielsweise NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$), Carboxyla-
35 te (beispielsweise Natrium- oder Kaliumsalze von C_1 - C_4 -Alkylcarbonsäuren oder $ClCH_2COONa$), Oxide (beispielsweise CaO, MgO, ZnO, Ti_2O_3 , PbO), Phosphine (beispielsweise PPh_3), Zinksalze ($ZnCl_2$) und Ionentauscher (stark oder schwach alkalische Anionentauscher, wie z.B. DOWEX® MSA-1).

Der Katalysator wird üblicherweise in Mengen 0,001 bis 0,3 mol%, bevorzugt 0,005 bis 0,25, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,2 und ganz besonders bevorzugt 0,02 bis 0,1 mol% bezogen auf die Ausgangsverbindung (II) eingesetzt.

Die Reaktion wird erfindungsgemäß bei einer Temperatur von mindestens 40 °C, bevorzugt mindestens 50, besonders bevorzugt mindestens 60 und ganz besonders bevorzugt mindestens 70 °C durchgeführt.

5

Die Reaktionstemperatur liegt bevorzugt oberhalb der Siedetemperatur des abzutrennenden Alkohols.

10

Erfindungsgemäß beträgt die obere Grenze der Temperatur nicht mehr als 120 °C, bevorzugt nicht mehr als 110 °C.

15

Eine unkatalysierte Reaktion benötigt in der Regel mindestens 110 °C um akzeptable Umsätze zu erbringen, gute Umsätze werden in der Regel erst ab 120 bis 130 °C erzielt. Durch derartige hohe Temperaturen wird jedoch häufig ein gefärbtes Produkt erhalten. Besonders empfindliche Substrate, wie beispielsweise polymerisierbare Monoole oder Polyole, neigen bei Temperaturen oberhalb von 130 °C zur thermischen Polymerisation und waren daher mit den aus dem Stand der Technik bekannten thermischen Umsetzungen nicht herstellbar.

20

Mithin ist das erfindungsgemäße Verfahren mit Vorteil zur Herstellung von 1,3,5-Triazincarbamaten und -harnstoffen mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe anwendbar.

25

Werden polymerisierbare Verbindungen eingesetzt, kann die Reaktion bevorzugt in Gegenwart von Radikalstabilisatoren durchgeführt. Geeignete Radikalstabilisatoren sind dem Fachmann bekannt, bevorzugt sind 4-Methoxyphenol (100-4000 ppm), 2,6-Di-t-Butylhydrochinon (50-1000 ppm), Phenothiazin (10-500 ppm) oder Triphenylphosphit (50-1000 ppm).

30

Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Reaktion ist, daß durch die Zugabe des erfindungsgemäßen Katalysators bei gleicher oder verkürzter Reaktionszeit und mindestens gleichen Umsätzen unter ansonsten gleichen Bedingungen um mindestens 10 °C, bevorzugt mindestens 15 und besonders bevorzugt mindestens 20 °C gegenüber der unkatalysierten Reaktion abgesenkt werden kann.

35

Die Reaktionszeit ist je nach Substrat unterschiedlich und kann von 15 min bis 12 Stunden betragen, bevorzugt 30 min bis 10 Stunden, besonders bevorzugt 45 min bis 8 Stunden und ganz besonders bevorzugt 1 bis 7 Stunden.

40

Die Stöchiometrie bzgl. eingesetztem Alkohol R^1OH , R^2OH und R^3OH bzw. Amin R^1NH_2 , R^2NH_2 und R^3NH_2 im Verhältnis zu umzusetzenden Carbamatgruppen beträgt in der Regel 0,5 – 1,5 : 1 mol/mol, bevorzugt 0,7 – 1,3 : 1, besonders bevorzugt 0,8 bis

1,2 : 1, ganz besonders bevorzugt 0,8 – 1,1 : 1, insbesondere 0,9 – 1 : 1 und speziell 0,95 – 1,0 : 1 mol/mol.

Die Reaktion kann in Substanz oder in einem geeigneten Lösungsmittel erfolgen, d.h.
5 einem Lösungsmittel, das nicht mit einem 1,3,5-Triazincarbamat oder –harnstoff reagiert. Dies können beispielsweise sein Aceton, Acetylaceton, Acetoessigester, Ethylacetat, Butylacetat, Ethylenglycoldimethylether, Ethylenglycoldiethylether, Ethylenglycoldi-n-butylether, Diethylenglycoldimethylether, Diethylenglycoldiethylether, Diethylenglycoldi-n-butylether, C₁-C₄-Alkylencarbonate, insbesondere Ethylencarbonat,
10 1,2- oder 1,3-Propylencarbonat, THF, Dioxan, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, 1,3-Dioxolan, *iso*-Butyl-methylketon, Ethylmethylketon, Diethylether, tert-Butylmethylether, tert-Butylethylether, n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol, Paraffine, Naphta, Mineralöl oder Petroletherfraktionen.

15 Bevorzugt wird die Reaktion in Substanz durchgeführt.

Die Umsätze, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielt werden, betragen in der Regel mindestens 40 %, bevorzugt mindestens 50 %, besonders bevorzugt mindestens 70 und ganz besonders bevorzugt mindestens 80 %.

Die Reaktion kann in einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Gas oder Gasgemisch durchgeführt, beispielsweise solche mit einem Sauerstoffgehalt unter 10, bevorzugt unter 8, besonders bevorzugt unter 7 Vol%, bevorzugt sind Stickstoff, Argon,
25 Helium, Stickstoff – Edelgas – Gemische, Kohlenstoffdi- oder –monooxid, besonders bevorzugt ist Stickstoff.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die freigesetzten niederen Alkohole R⁴OH, R⁵OH, R⁶OH in geeigneter Weise abgetrennt,
30 wodurch das sich einstellende Reaktionsgleichgewicht zugunsten des Produktes verschoben wird.

Die Abtrennung des niederen Alkohols R⁴OH, R⁵OH, R⁶OH kann beispielsweise erfolgen durch Destillation, Strippen, Vakuum, azeotrope Entfernung, Absorption, Pervaporation und Diffusion über Membranen.

Bevorzugt ist Abdestillieren, gegebenenfalls unter Vakuum, was gegebenenfalls durch Strippen mit einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Gas unterstützt werden kann.

40 Zum Strippen wird ein unter den Reaktionsbedingungen inertes Gas oder Gasgemisch durch das Reaktionsgemisch geleitet, beispielsweise durch Einperlung.

Absorption kann beispielsweise mit Molekularsieben (Porengröße z.B. im Bereich von etwa 3-10 Angström) erfolgen. Diffusion kann beispielsweise mit Hilfe geeigneter semi-permeabler Membranen erfolgen.

- 5 Die Reaktion kann erfindungsgemäß kontinuierlich, diskontinuierlich oder semikontinuierlich erfolgen, bevorzugt diskontinuierlich oder semikontinuierlich.

Beispielsweise wird dazu das Ausgangsmaterial der Formel (II) vorgelegt und auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht.

10

Vor oder nach Erreichen der gewünschten Reaktionstemperatur kann der Katalysator zumindest teilweise zugegeben werden und mit der Alkohol/das Amin R^1XH , R^2XH , R^3XH vollständig, portionsweise oder kontinuierlich zugegeben werden. Falls der Katalysator noch nicht vollständig zugegeben worden ist, kann dieser ebenfalls portionsweise nachgegeben werden.

15

Es kann vorteilhaft sein, die Reaktionstemperatur im Verlauf der Reaktion zu steigern, beispielsweise um mindestens 10 °C, bevorzugt um mindestens 15 und besonders bevorzugt um mindestens 20 °C gegenüber der Temperatur zu Beginn der Reaktion.

20

Der Verlauf der Reaktion kann beispielsweise verfolgt werden, in dem man die Menge des freigesetzten Alkohols R^4OH , R^5OH und R^6OH verfolgt und bei dem gewünschten Umsatz abbricht.

- 25 Die Reaktion kann beispielsweise durch Herunterkühlen oder durch direktes Abkühlen mit einem Lösungsmittel gestoppt werden.

Bevorzugt wird die Reaktion in einem rückvermischten Reaktionskessel durchgeführt, der beispielsweise durch Rühren, Eindüsen oder durch einen Umpumpkreislauf durchmischt werden kann.

30

Die Temperatureinstellung kann entweder über die Reaktorwände erfolgen oder durch einen im Umpumpkreislauf befindlichen Wärmetauscher.

- 35 Wird der freigesetzte niedere Alkohol R^4OH , R^5OH und R^6OH durch Destillation und/oder Strippen abgetrennt, so kann dem Reaktor eine Packungs- oder Bodenkolonnen aufgesetzt sein, für die 2 bis 10 theoretische Böden in der Regel ausreichend sind.

- 40 Zur Unterstützung der Abtrennung des niederen Alkohols kann ein leichtes Vakuum angelegt werden, beispielsweise kann die Reaktion bei einem Druck von 200 hPa bis Normaldruck, bevorzugt 300 hPa bis Normaldruck, besonders bevorzugt 500 hPa bis

Normaldruck, ganz besonders bevorzugt bei 800 hPa bis Normaldruck und insbesondere bei Normaldruck durchgeführt werden.

5 Nach Beendigung der Reaktion kann das Reaktionsgemisch noch einer Wäsche und/oder Entfärbung unterzogen werden.

10 Zur Wäsche wird das Reaktionsgemisch in einem Waschapparat mit einer Waschflüssigkeit, beispielsweise Wasser oder einer 5 – 30 Gew%-igen, bevorzugt 5 – 20, besonders bevorzugt 5 – 15 Gew%-igen Kochsalz-, Kaliumchlorid-, Ammoniumchlorid-, Natriumsulfat- oder Ammoniumsulfatlösung, bevorzugt Wasser oder Kochsalzlösung, behandelt.

15 Die Wäsche kann beispielsweise in einem Rührbehälter oder in anderen herkömmlichen Apparaturen, z.B. in einer Kolonne oder Mixer-Settler-Apparatur, durchgeführt werden.

20 Falls erforderlich kann das Reaktionsgemisch einer Entfärbung, beispielsweise durch Behandlung mit Aktivkohle oder Metalloxiden, wie z.B. Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Magnesiumoxid, Zirkonoxid, Boroxid oder Gemischen davon, in Mengen von beispielsweise 0,1 – 50 Gew%, bevorzugt 0,5 bis 25 Gew%, besonders bevorzugt 1 – 10 Gew% bei Temperaturen von beispielsweise 10 bis 100 °C, bevorzugt 20 bis 80 °C und besonders bevorzugt 30 bis 60 °C unterworfen werden.

25 Dies kann durch Zugabe des pulver- oder granulatförmigen Entfärbungsmittels zum Reaktionsgemisch und nachfolgender Filtration oder durch Überleiten des Reaktionsgemisches über eine Schüttung des Entfärbungsmittels in Form beliebiger, geeigneter Formkörper erfolgen.

30 Ein Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß durch die erfindungsgemäße katalysierte Verfahrensführung weniger im Ausgangsprodukt enthaltene Carbamatgruppen $-\text{COOR}^4$, $-\text{COOR}^5$ bzw. $-\text{COOR}^6$ hydrolysiert werden, als in der rein thermischen Verfahrensführung und somit bei Einsatz von 1,3,5-Triazin-tris-carbamat- als Ausgangsprodukte im erfindungsgemäßen katalysierten Verfahrensführung ein geringerer Anteil an 2-Amino-1,3,5-Triazin-4,6-biscarbamat erhalten wird, als bei der
35 thermischen, unkatalysierten Reaktionsführung. Diese 2-Amino-1,3,5-Triazin-4,6-biscarbamate neigen zur Kristallisation, führen daher also zu Ausfällungen im Produkt, und können zu optischen Defekten führen, wenn die so verunreinigten Produkte in einer Lackbeschichtung eingesetzt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten 1,3,5-Triazincarbamate können verwendet werden zur Beschichtung von verschiedenen Substraten, wie z. B. Holz, Holzfurnier, Papier, Pappe, Karton, Textil, Leder, Vlies, Kunststoffoberflächen, Glas, Keramik, mineralische Baustoffe, Metalle oder beschichtete Metalle.

5

Bei einer Verwendung in Beschichtungsmittel können die erfindungsgemäß hergestellten 1,3,5-Triazincarbamate insbesondere in Grundierungen, Füllern, pigmentierten Decklacken und Klarlacken im Bereich Autoreparatur- oder Großfahrzeuglackierung eingesetzt werden. Besonders geeignet sind solche Beschichtungsmittel für Anwendungen, in denen eine besonders hohe Applikationssicherheit, Außenwitterungsbeständigkeit, Optik, Lösemittel-, Chemikalien- und Wasserfestigkeit gefordert werden, wie in der Autoreparatur- und Großfahrzeuglackierung.

10

Die Beschichtungen können thermisch und/oder – wenn sie radikalisch polymerisierbare Gruppen enthalten – durch aktinische Strahlung gehärtet werden.

15

Die Aushärtung der Beschichtung durch aktinische Strahlung kann die Verwendung eines Photoinitiators erfordern.

Für die thermische Härtung der Beschichtungen werden der Formulierung Polyolkomponenten zugesetzt, so dass eine Vernetzung eintritt.

20

In dieser Schrift verwendete ppm- und Prozentangaben beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf Gewichtsprozent und -ppm.

25

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, aber nicht auf diese Beispiele einschränken.

Beispiele

30

Vergleichsbeispiel 1

In 100 ml n-Butanol wurden 1 g 2,4,6-Tris(methylcarbamoyl)-1,3,5-triazin gelöst und bei 110 °C gerührt.

35

Umsatz nach 280 Minuten: 78 % 2,4,6-Tris(butylcarbamoyl)-1,3,5-triazin. Der Umsatz an 2,4,6-Tris(butylcarbamoyl)-1,3,5-triazin wurde über HPLC bestimmt.

Beispiel 1

5 In einem 250-ml-Vierhals-Reaktionskolben, ausgestattet mit Destillierbrücke und Liebigkühler und Rührer, wurden 40,5 g n-Butanol vorgelegt und 0,5 ml butanolische Cäsiumacetatlösung (2,5 mg/l) zudosiert.

Nach Erreichen der Innentemperatur von 110 °C wurden 2,50 g 2,4,6-Tris(methylcarbamoyl)-1,3,5-triazin eingerührt und aufgelöst.

10 Das entstehende Methanol wurde abdestilliert.

Umsatz nach 280 Minuten: 85 % 2,4,6-Tris(butylcarbamoyl)-1,3,5-triazin (HPLC).

Vergleichsbeispiel 2

15

In einem 250-ml-Vierhals-Reaktionskolben, ausgestattet mit Destillierbrücke und Liebigkühler und Rührer, wurden in 4,74 g n-Butylacetat 6,0 g 2,4,6-Tris(methylcarbamoyl)-1,3,5-triazin, 6,97 g 2-Hydroxyethylacrylat, 12,5 mg 4-Methoxyphenol, 4 mg 2,6-Di-t-butyl-p-kresol und 0,3 mg Phenothiazin gelöst und auf eine Innentemperatur von 110 °C gebracht. Das entstehende Methanol wurde abdestilliert.

20

Umsatz nach 300 Minuten: 25 % des 2-Hydroxyethylacrylats, 4 % 2,4,6-Tris(2-ethoxyacrylato-carbamoyl)-1,3,5-triazin (HPLC).

25 Beispiel 2

In einem 250-ml-Vierhals-Reaktionskolben, ausgestattet mit Destillierbrücke und Liebigkühler und Rührer, wurden in 12,32 g n-Butylacetat 6,0 g 2,4,6-Tris(methylcarbamoyl)-1,3,5-triazin, 6,97 g 2-Hydroxyethylacrylat, 12,5 mg 4-Methoxyphenol, 4 mg 2,6-Di-t-butyl-p-kresol und 0,3 mg Phenothiazin sowie 0,96 mg Cäsiumacetat gelöst und auf eine Innentemperatur von 110 °C gebracht. Das entstehende Methanol wurde abdestilliert.

30

Umsatz nach 300 Minuten: 50 % des 2-Hydroxyethylacrylats, 17 % 2,4,6-Tris(2-ethoxyacrylato-carbamoyl)-1,3,5-triazin (HPLC).

35

Beispiele 3 - 10

40 Eine Suspension aus 0,136 g p-Methoxyphenol, 0,045 g di-tert-Butyl-p-kresol, 0,003 g Phenothiazin, 0,016 g Dibutylzinndilaurat (DBTL), 2,4,6-Trisalkoxycarbamoyl-1,3,5-triazin, Diol und/oder Polyesterol sowie Hydroxyethylacrylat (HEA) wie in der Tabelle angegeben in 30,0 ml Methylisobutylketon (MIBK) wurde 4 Stunden bei 112 °C Bad-

temperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung bei 52 °C Badtemperatur und einem Vakuum von 750 mbar 2 Stunden destilliert. Es wurde eine klare Harzlösung erhalten. Die eingesetzten molaren Mengen sind der Tabelle zu entnehmen.

5 Filmprüfungen

Die Harzlösungen wurden durch Zugabe von Methylisobutylketon auf eine Viskosität von ca. 3,5 Pas eingestellt und mit 4 Gewichtsprozent (bezogen auf den Feststoffgehalt) 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on als Photoinitiator (Darocur® 1173 der Firma Ciba Spezialitätenchemie) gemischt. Die Beschichtungsmassen wurden mit Hilfe einer Kastenraker auf das jeweilige Substrat aufgetragen und zum Entfernen des Lösemittels 30 Minuten bei 60 °C getrocknet.

Die Beschichtungen wurden durch 30 minütiges Tempern thermisch gehärtet oder unter einer undotierten Quecksilberhochdrucklampe (Leistung 120 W/cm) mit einem Lampenabstand zum Substrat von 12 cm und einer Bandgeschwindigkeit von 10 m/min etwa bei einer Temperatur von 100 °C belichtet oder zuerst belichtet und anschließend thermisch gehärtet.

Die Pendelhärte (PD) wurde nach DIN 53157 bestimmt und ist ein Maß für die Härte der Beschichtung. Die Angabe erfolgt in Sekunden bis zum Stillstand des Pendels (s). Hohe Werte bedeuten dabei hohe Härte. Die Filme zur Bestimmung der Pendelhärte wurden mit Hilfe einer Kastenraker auf Glas aufgetragen. Die Schichtdicke vor der Härtung betrug 100 µm.

Die Erichsentiefung (ET) wurde nach DIN 53156 bestimmt und ist ein Maß für die Flexibilität und Elastizität. Die Angabe erfolgt in Millimeter (mm). Hohe Werte bedeuten hohe Flexibilität. Die Filme zur Bestimmung der Erichsentiefung wurden mit Hilfe einer Spiralraker auf Blech aufgetragen. Die Schichtdicke vor der Härtung beträgt 50 µm.

30

Tabelle 1

Beispiel	2,4,6-Tris(alkoxy-carbamoyl)-1,3,5-triazin (mol)	HEA (mol)	Diol (mol)	Härtung	PD (s)	ET (mm)
3	0,4 ¹⁾	1,2	0,2 A	therm. photochem. photochem.+therm.	8 10 39	9,8 9,9 9,8
4	0,2 ¹⁾	0,6	0,05 A	therm. photochem. photochem.+therm.	17 21 76	9,8 9,8 9,4
5	0,1 ¹⁾	0,6	0,025 A	therm. photochem. photochem.+therm.	54 36 170	9,7 7,2 7,3
6	0,1 ²⁾	0,3	-	therm. photochem. photochem.+therm.	46 200 235	5,1 1,2 2,1
7	0,1 ²⁾	0,3	0,125 A	therm. photochem. photochem.+therm.	60 83 182	9,8 6,1 1,1
8	0,4 ²⁾	1,2	0,008 A	therm. photochem. photochem.+therm.	126 153 235	5,1 1,1 3,8
9	0,4 ²⁾	1,2	0,2 B	therm. photochem. photochem.+therm.	221 161 242	3,5 2,3 2,1
10	0,1 ²⁾	0,3	6,7 A 0,0067 B	therm. photochem. photochem.+therm.	66 129 210	4,5 1,1 1,1

1) 2,4,6-Tris(methoxycarbamoyl)-1,3,5-triazin

5 2) 2,4,6-Tris(methoxy/butoxy-carbamoyl)-1,3,5-triazin (molares Verhältnis Methyl:Butyl=60:40)

A Polyester aus 1 mol Adipinsäure, 1 mol Isophthalsäure und 2 mol 1,6-Hexandiol, Molmasse ca. 1000 g/mol
B 1,4-Butandiol

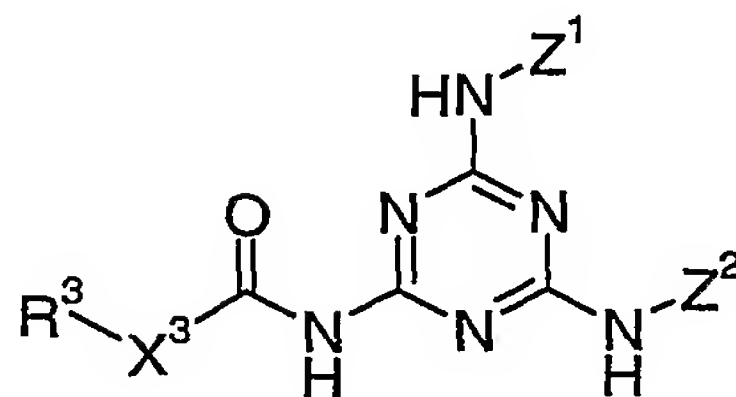
10

Die Beispiele zeigen, dass eine vollständige Härtung erst durch Kombination von thermischer und photochemischer Vernetzung erreicht wird. Auf diese Weise erhält man mit den erfindungsgemäßen Verbindungen außergewöhnlich harte Beschichtungen.

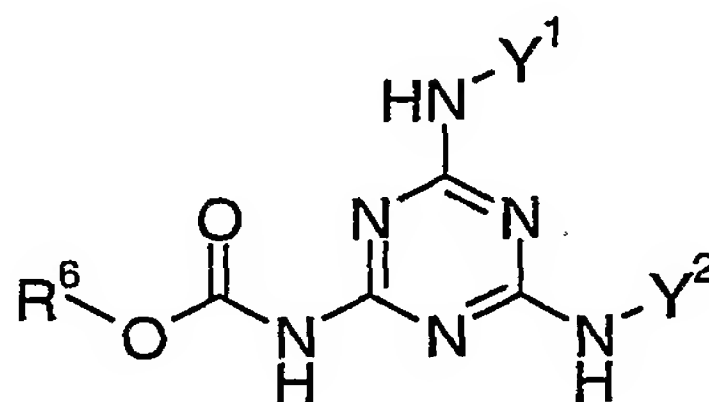
15

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 1,3,5-Triazincarbamaten der Formel (I),



aus 1,3,5-Triazincarbamaten der Formel (II),



worin

Y¹ und Z¹ entweder beide Wasserstoff oder Y¹ eine Gruppe der Formel –(CO)-O-R⁴ und Z¹ eine Gruppe der Formel –(CO)-X¹-R¹,

Y² und Z² entweder beide Wasserstoff oder Y² eine Gruppe der Formel –(CO)-O-R⁵ und Z² eine Gruppe der Formel –(CO)-X²-R²,

R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ jeweils unabhängig voneinander den Rest eines Alkohols oder Amins und

X¹, X² und X³ jeweils unabhängig voneinander Sauerstoff oder unsubstituierten Stickstoff (NH)

bedeuten,

dadurch gekennzeichnet, dass

man die Reaktion bei einer Temperatur von 40 bis 120 °C und

in Gegenwart mindestens eines Katalysators durchführt, der ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Zinnverbindungen, Cäsiumsalze, Alkalimetall(hydrogen)-carbonate und tertiäre Amine.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur zwischen 60 und 110 °C beträgt.
3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Resten R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander um $C_1 - C_{18}$ -Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes $C_2 - C_{18}$ -Alkyl, $C_2 - C_{18}$ -Alkenyl, $C_6 - C_{12}$ -Aryl, $C_5 - C_{12}$ -Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus, wobei die genannten Reste jeweils durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können, sowie ferner um Reste
- $-(CO)-R^7$, $-(CO)-O-R^7$ oder $-(CO)-(NH)-R^7$,
- worin
- R^7 $C_1 - C_{18}$ -Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes $C_2 - C_{18}$ -Alkyl, $C_2 - C_{18}$ -Alkenyl, $C_6 - C_{12}$ -Aryl, $C_5 - C_{12}$ -Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus, wobei die genannten Reste jeweils durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können bedeuten kann,
- handelt.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkohole R^1OH , R^2OH und R^3OH bzw. Amine R^1NH_2 , R^2NH_2 und R^3NH_2 , eine Siedepunktsdifferenz von mindestens 20 °C gegenüber dem höchstsiedenden der Alkohole R^4OH , R^5OH und R^6OH aufweisen.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei mindestens einem der Alkohole R^1OH , R^2OH und R^3OH um ein alkoxyliertes Monool der Formel
- $$R^8-O-[-X_i-]_n-H$$
- handelt, worin
- R^8 $C_1 - C_{18}$ -Alkyl sein kann,

n eine positive ganze Zahl zwischen 1 und 50 und

jedes X_i für $i = 1$ bis n unabhängig voneinander ausgewählt sein kann aus der Gruppe $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$,
 5 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{CHVin}-\text{O}-$, $-\text{CHVin}-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{CHPh}-\text{O}-$ und $-\text{CHPh}-\text{CH}_2-\text{O}-$,

worin Ph für Phenyl und Vin für Vinyl steht.

10 6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei mindestens einem der Alkohole R^1OH , R^2OH und R^3OH um ein Monool handelt, das mindestens eine polymerisierbare Gruppe und genau eine Hydroxygruppe trägt.

15 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Verbindungen, die mindestens eine polymerisierbare Gruppe und genau eine Hydroxygruppe tragen um solche der Formeln

20 (III) $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}^9-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^{10}-\text{OH}$,

(IV) $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}^9-\text{CO}-\text{O}-[\text{X}_i]_k-\text{H}$ oder

(V) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{R}^{10}-\text{OH}$

25 handelt,

worin

30 R^9 Wasserstoff oder Methyl, bevorzugt Wasserstoff,

R^{10} einen zweiwertigen linearen oder verzweigten C_2-C_{18} -Alkylrest,

X_i die gleiche Bedeutung hat wie in Anspruch 5 ausgeführt und

35 k eine positive ganze Zahl von 1 bis 20

bedeutet.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß
mindestens einer der Alkohole R^1OH , R^2OH und R^3OH ausgewählt ist unter Po-
lyetherolen oder Polyesterolen unter der Voraussetzung, daß gleichzeitig
5 mindestens einer der Alkohole R^1OH , R^2OH und R^3OH ein Monool mit
mindestens einer polymerisierbaren Gruppe und genau einer Hydroxygruppe ist.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
daß die niederen Alkohole R^4OH , R^5OH und R^6OH destillativ aus dem Reakti-
10 onsgemisch abgetrennt werden.
10. Verwendung von 1,3,5-Triazincarbamaten und -harnstoffen hergestellt nach ei-
nem Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche in der Beschichtung
von Substraten ausgewählt aus der Gruppe umfassend Holz, Holzfurnier, Papier,
15 Pappe, Karton, Textil, Leder, Vlies, Kunststoffoberflächen, Glas, Keramik, mine-
ralische Baustoffe, Metalle und beschichtete Metalle.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP2005/003690

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D251/70

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 101 51 564 A1 (BASF AG) 30 April 2003 (2003-04-30) cited in the application claim 1; examples 1-7 -----	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 July 2005

Date of mailing of the international search report

29/07/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Seelmann, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/003690

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 10151564	A1	30-04-2003	BR	0213227 A	31-08-2004
			CN	1575285 A	02-02-2005
			WO	03035628 A1	01-05-2003
			EP	1440065 A1	28-07-2004
			JP	2005511546 T	28-04-2005
			US	2004249149 A1	09-12-2004
<hr/>					

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Zeichen
PCT/EP2005/003690A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D251/70

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 101 51 564 A1 (BASF AG) 30. April 2003 (2003-04-30) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiele 1-7 -----	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- * & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Juli 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/07/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Seelmann, I

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Zeichen

PCT/EP2005/003690

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10151564 A1	30-04-2003	BR 0213227 A	31-08-2004
		CN 1575285 A	02-02-2005
		WO 03035628 A1	01-05-2003
		EP 1440065 A1	28-07-2004
		JP 2005511546 T	28-04-2005
		US 2004249149 A1	09-12-2004